

焼結鉍高品質化に関する基礎研究

著者	樋口 謙一
号	3287
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10097/8559

氏名	樋口 謙一
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 16 年 9 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）金属工学専攻
学位論文題目	焼結鉱高品質化に関する基礎研究
指導教員	東北大学教授 日野 光兀
論文審査委員	主査 東北大学教授 日野 光兀 東北大学教授 八木 順一郎 東北大学教授 高橋 禮二郎 (国際文化研究科)

論文内容要旨

本論文では、主に鉄鉱石の「熔融特性」という視点から焼結鉱の性状、特に高炉操業にとって重要な課題である冷間強度、還元粉化、高温還元性状（還元、軟化熔融性、滴下性）といった焼結鉱品質の改善技術に関する基礎的な検討結果を述べた。本研究で得られた結論を総括すると以下ようになる。

第 1 章では、日本鉄鋼業における焼結プロセスの位置づけと変遷を述べ、資源動向とそれに対応した焼結鉱品質向上技術の重要性を論じた。焼結工程は、高炉への直接使用に適さない粒径 10mm 以下の粉状鉱石の塊成化を主目的にした原料事前処理工程であり、自溶性焼結鉱が開発と、海外鉄鉱石資源の開発による粉鉄鉱石の供給とともに重要性を高め、我が国の鉄鋼業の国際的競争力維持に貢献してきた。しかし、今後の焼結工程には、劣質化する鉄鉱石資源への対応技術、高炉操業改善のための焼結鉱高品質化技術、といった課題が残されている。

そこで本研究では、鉄鉱石資源の劣質化に対応しつつ、焼結鉱の組織制御に基づいた高炉操業改善を可能とする焼結鉱の高品質化に関する技術開発に取り組んだ。

第 2 章では、焼結の融液生成過程のメカニズムに則して、鉱石の粗粒と細粒の熔融特性を個別に評価し、異種鉱石の混合物である実機配合原料の強度特性を高い精度で推定しうるモデルの構築について論じた。焼結プロセスでは、事前造粒によって擬似粒子と呼ばれるコンポジット構造を製造した後焼成に供されるため、融液生成とそれによる塊成化過程が複雑である。さらに、鉱石銘柄によって、粒度毎の熔融特性が異なる場合がある。そこで、擬似粒子中の付着粉層内の微粉鉱石を融液生成の誘導体、核鉱石を融液の受容体として捉え、粒度によって異なるモデル試験を実施してその粒度範囲での鉱石強度特性を詳細に評価し、配合比率に応じて再合成する手法をとった。

まず、核鉱石の熔融特性を核鉱石と微粉石灰石から構成されるモデル擬似粒子の焼成試験から評価した。融液による塊成化の進行程度を表す全気孔率は、CW 含有量と、脈石鉱物特性、特にその形態と附存状態に依存した。CW 含有量は、加熱後の空隙の増加のみならず、同化率の増加による生成融液の流

動性変化という形でも全気孔率に影響を与えた。焼成体の強度は、同化後の焼結体の全気孔率によってマクロ的には表すことができた。これらの検討結果から、モデル化で用いる擬似粒子中核鉱石の強度指標として、全気孔率を用いることと決定した。次に、微粉鉱石の熔融特性を、反応速度も考慮するために、微粉鉱石層への初期融液の浸透拡散を模擬した焼成試験から評価した。浸透距離は反応後の融液流動性が支配因子であり、鉱石の脈石量、CW 量および結晶粒径に依存した。本評価方法は従来の微粉タブレット焼成による評価よりも、より焼結の熔融現象を反映したものであり、モデル化で用いる擬似粒子中微粉鉱石の強度指標として、浸透距離を用いることとした。

以上の測定結果を用いて、鉱石の配合割合とそれぞれの核鉱石強度特性と微粉鉱石強度特性から計算される焼結強度指数を提案した。オフラインシミュレータによる検討の結果、焼結鉱強度は焼結強度指数とよく対応して変化しており、本指標で配合原料の高精度の強度特性が予測可能であることが分かった。ただし、このモデルは鉱石の熔融特性にのみ着目しており、今後その適応性を拡張するためには、充填層の低通気性に起因するガス流れ不均一性が引き起こす低強度化の影響、温度依存性の定量化が課題である。

第3章では、高炉シャフト部通気性に大きな影響を与える焼結鉱の還元粉化の抑制を目的として、還元粉化の起点となるヘマタイトの低温還元挙動に着目し、焼成過程での高温での酸化鉄の挙動やその挙動が高炉内の還元反応に及ぼす影響についての基礎検討を行った結果について論じた。

1100～1400℃の範囲で焼成した純ヘマタイトタブレットの組織の特徴を解析し、還元挙動との関連を考察した。その結果、1370～1400℃の高温焼成により、焼成中のマグネタイト生成とその後の冷却過程での再酸化反応を通じて、著しい組織変化が生じることを明らかにした。特に、空気中での 1380～1385℃焼成または、低 P_{O_2} 条件ではそれ以下の低温では、表層のヘマタイトからマグネタイトへの転移が生じた。1400℃ではほとんどの粒子がマグネタイトとなった。この焼成中のヘマタイトからマグネタイトへの転移は冷却中に再酸化され、応力発生を伴う不規則な粒子形状と粒子成長を促した。特に表層では、微細亀裂を生じさせ、粗大気孔の生成も起こった。この比較的脆く、多孔質な構造によって、550℃還元での急速な還元と還元後強度の低下を引き起こした。また、焼成中の再結晶時に生じる $2\mu m$ 以下の微細気孔は、ヘマタイト粒子界面に拡散したが、それらの多くは閉気孔であり、初期の還元速度には寄与しなかった。

さらに、400～1200℃の定温還元試験によって、還元粉化性が還元条件によっても左右されることを明らかにした。高い反応速度をもつ焼成タブレットは、ヘマタイトからマグネタイト、あるいはマグネタイトからウスタイトへの還元において低強度となった。500℃以下の低温還元では、低還元速度によって粉化性が低い一方、630℃以上の還元では焼結によって引き起こされるウスタイト構造の再強化によってやはり粉化性は低くなった。500～630℃の中温還元では、還元前組織が多孔質な場合、還元速度は高く、かつ、再強化の作用も小さいため著しい粉化を呈した。以上の結果から、純ヘマタイトの還元

機構を4種に分類した。

本研究結果から、還元粉化を改善するための焼結鉍の組織制御と高炉内シャフト部還元条件の制御の重要性が示された。今後、マグネタイト生成を抑制した低温での焼結鉍製造技術ならびに装入物分布制御などによる低温熱保存帯形成を回避する技術に発展していくことが期待される。

第4章では、純ヘマタイトタブレットの冷間強度と低温還元粉化に及ぼす気孔率ならびに気孔径の影響についての研究結果を論じた。純ヘマタイトにナフタレンを導入して焼成する方法によって、焼成後の組織変化を抑制しつつ、気孔率60%、気孔径1.4mmまで気孔構造を精度良く制御することができ、気孔構造の影響のみの抽出に成功した。

気孔率一定では、気孔径が0.25~0.5mmのときに冷間強度が最低となった。冷間強度は基質長さ（気孔間距離）と基質分布の均一性に依存していた。すなわち、微細な気孔が均一分散している構造あるいは緻密な基質と粗大気孔の組合せが高い冷間強度を示した。気孔率の増加は基質長さの縮小に繋がり、低強度となった。還元後強度は還元前強度の影響も受けるが、同時に還元機構の影響も受けて変化した。タブレット中の気孔率の増加は還元前強度が低く、かつ高還元速度の影響で還元後強度の低下をもたらした。一方、気孔率一定のもとでも気孔径の影響も認められた。0.25~0.5mmの気孔径では、還元前強度も低かったが、それ以上に還元粉化が進行し、強度低下が促進された。

以上の結果から、還元過程での還元粉化の抑制には、気孔径を増大させて低還元速度をはかること、または、逆に気孔径を小さくし、還元前線を複雑化させ、発生応力の分散と低還元膨張を図ること、が有効であることを明らかにした。「高被還元性、低還元粉化性焼結鉍」の手段としては後者が望ましいと考えられる。

第5章では、革新的小型高炉に向けた焼結鉍の製造条件を明らかにするべく、広い化学成分範囲を持つ焼結鉍とペレットの荷重下での高温還元挙動を測定した結果について論じた。特に、溶銑の低温滴下を達成しつつ、高被還元性となる焼結鉍製造条件を考察した。

溶銑の滴下温度は焼結鉍の化学成分に大きく依存した。特に塩基度の影響は大きく、最初に最適化を図るべき因子であることを明らかにした。焼結鉍、ペレットとも塩基度1.0~1.5の範囲で滴下温度が最低になり、これは、スラグの高い液相量、低い粘性、早い溶融還元速度が原因である。 Al_2O_3 と MgO の滴下温度への影響は複雑であり、塩基度によっても異なった。塩基度1.0~1.5の範囲では Al_2O_3 の低下、 MgO の増加によって滴下温度が低下した。一方、軟化融着挙動は化学成分、気孔構造、焼結鉍組織によって決定されると考えられた。軟化融着温度は、 FeO を高濃度含むスラグの低温液相率と被還元性によって変化した。 Al_2O_3 の低下は軟化融着温度を上昇させた。焼結鉍の気孔率の増加、特に微細気孔の増加によって被還元性が向上した。

以上の結果から、塩基度1.0~1.5、低 Al_2O_3 、高 MgO の焼結鉍の最適範囲を提案した。この条件を

満たす焼結鉍は現行の実機で用いられている焼結鉍に比べて、滴下温度が 80℃ 低く、鉍石層の通気もかなり高いことを確認した。さらに、鉍石特性で決定される焼結鉍組織も高温還元性状に影響を与えた。この影響は、焼結時の鉍石の反応度合い、ヘマタイトの粒子径、脈石の分布などで変化した。よって、鉍石の選択や焼結操業の制御などにより焼結鉍組織を適正にすることができれば、焼結鉍成分一定でも軟化融着挙動のさらなる改善が期待できることを明らかにした。

第 6 章では、本研究成果の工業的適用結果と、今後の工業的適用の展開について論じた。

第 2 章で述べた、鉍石熔融特性に基づく焼結鉍強度推定モデルは実用化され、焼結鉍高強度化の指針として工業的に利用されている。その結果、強度向上のみならず、鉍石銘柄選択の適正化を通じて、製造コスト削減に寄与している。今後さらに、精度向上を図り、焼結鉍の更なる高品質化のみならず、鉄鉍資源の劣質化が加速する中での中長期的資源戦略や新規鉍山開発の際の重要なツールとして、我が国の国際競争力維持に貢献することが期待されている。さらに、第 5 章で述べた焼結鉍高温還元挙動の支配因子の解析に基づいて、高温還元挙動の良好な低 SiO_2 ・低 MgO 焼結鉍を開発し、新日鐵全製鉄所に適用した。その結果、高炉操業改善が見られ、焼結鉍製造コスト削減及び高炉還元剤比低減などにより収益向上に貢献した。また、第 3、4 章の基礎研究結果に基づく、微細気孔分散焼結鉍の高被還元性、低還元粉化性をオフラインで実証した。既存の選択造粒法をさらに改良した「熔融制御型焼結技術」による焼結鉍微細気孔増加とそれによる高被還元性・低還元粉化性焼結鉍の実用化が今後期待される。

論文審査結果の要旨

本論文は、輸入鉄鉱石の劣質化が進む中で、我が国の鉄鋼業の環境・エネルギー問題に対応した、高炉製鉄法を基軸にした国際的競争力の維持を目的に、主に鉄鉱石の「熔融特性」という視点から、高炉操業にとって重要な課題である冷間強度、還元粉化、高温還元性状（還元、軟化熔融性、滴下性）といった焼結鉱品質の改善技術を取り扱い、それらに関する基礎研究の結果を記述したものであり、全7章から構成されている。

第1章は序論である。

第2章では、鉱石熔融過程での粒度の違いによる役割および、同一鉱石銘柄内での粒度による成分差に起因する熔融特性の差に着目した、これまでにない強度推定モデルの開発について論じている。これにより、高精度で強度推定が可能となり、従来は経験的にしか得られなかった鉱石配合原料の強度特性を事前に把握することが可能となった。

第3章では、還元粉化の抑制を目的に、純ヘマタイトの焼結条件と還元粉化挙動の関係について基礎的に研究した結果を論じている。低温（550℃）での著しい還元膨張と還元粉化の要因として、焼成中のマグネタイト生成に起因する結晶粒界に生じる亀裂、再酸化ヘマタイト内部に存在する粗大気孔や不規則な粒子形状を考察した。さらに、400～1200℃の定温還元試験によって、還元膨張と還元粉化に及ぼす還元前組織と還元温度の影響を明らかにした。

第4章では、純ヘマタイトにナフタレンを導入して焼成する方法によって、還元粉化における気孔構造の影響を基礎的に検討した。本研究結果は、工業的に極めて重要な、気孔径分布制御による冷間強度と還元粉化改善の可能性を示唆している。

第5章では、焼結鉱の高温還元挙動に及ぼす組織と化学成分の影響について論じ、低温滴下を前提とする最適化学成分範囲として、塩基度 1.0～1.5、低 Al_2O_3 、高 MgO を提案し、表記成分の焼結鉱が従来成分の焼結鉱と比較して、低い通気抵抗を保ちつつ 80℃低い滴下温度を有することを明らかにした。また、さらなる軟化熔融性状の改善のための化学成分以外の因子として、焼結鉱組織制御（微細気孔増加と鉱石熔融制御）の可能性についても論じた。

第6章では、本研究成果の工業的適用結果と、今後の展開についても具体的に論じた。焼結鉱強度予測モデルは、実機において高強度のための鉱石配合設計や強度を担保した安価難焼結性鉱石の多量使用技術などに貢献している。さらに、焼結鉱高温還元挙動の解析結果から、焼結鉱成分の適正化を図り、高 Fe 焼結鉱による高炉操業改善効果を実機にて確認し、焼結鉱製造コストと高炉還元剤比低減に多大に貢献した。また、気孔径分布制御による冷間強度と還元粉化改善の可能性も示し、本知見に基づいた鉱石特性を利用した鉱石熔融制御による高品質焼結鉱製造技術についての今後の展開を論じた。

第7章は総括である。

以上のように、本論文に記載した研究成果は、学術的にも斬新な知見を提供しているのみならず、一部は工業的に適用され我が国の鉄鋼技術の発展に寄与している。さらにその成果は、現行焼結プロセスと高炉プロセスの高効率化のみならず、革新的塊成化技術、革新的高炉法の創出、環境・リサイクル技術などにも貢献していくものと期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。